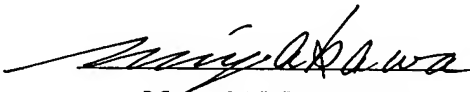


DECLARATION

I, Masashi MIYAKAWA, having my office at 9-1-7, Akasaka, Minato-ku, Tokyo, Japan, do solemnly and sincerely declare:

1. That I am well acquainted with the Japanese and English languages, and
2. That the attached document: Specification is true translation into the English language.

And I make this solemn declaration conscientiously believing the same to be true and correct.

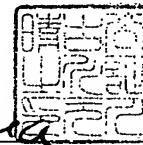

Masashi MIYAKAWA

NOTARIAL CERTIFICATE

Registration No. 1890 of 2003

Subscribed and affirmed before me on this 12th day of September, 2003.


Notary: MOTOHARU FURUKAWA



認



嘱託人 宮川正司 は、本職の面前で添付書類に署名した。

よって、これを認証する。

平成15年 9 月 12 日、本公証人役場において

東京都千代田区麹町5丁目2番地1

東京法務局所属

公証人

Notary



MOTOHARU FURUKAWA

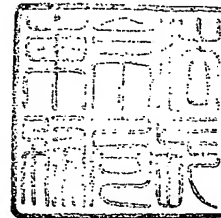
証 明

上記署名は、東京法務局所属公証人の署名に相違ないものであり、かつ、その押印は、真実のものであることを証明する。

平成15年 9 月 12日

東京法務局長

寶金敏明



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: JAPAN

This public document

2. has been signed by MOTOHARU FURUKAWA

3. acting in the capacity of Notary of the Tokyo Legal Affairs Bureau

4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at Tokyo

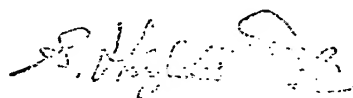
6. 12th September, 2003

7. by the Ministry of Foreign Affairs

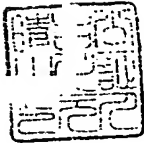
8. 03- N2024723

9. Seal/stamp:

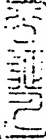
10. Signature



For the Minister for Foreign Affairs



11-255109



(Title of document)

Patent Application

(File No.)

30P99045

(Filing date)

September 9, 1999

To: Director-General of Patent Office : Isayama Takeshi

(International Patent Classification): HO1F 1/147

HO1F 1/28

C22C 38/00

(Inventor):

(Address or Residence)

c/o, SUMITOMO SPECIAL METALS CO.,
LTD. , of 2-15-17, Egawa, Shimamoto-cho,
Mishima-Gun, Oosaka Prefecture

(Name)

IKEGAMI TAKASHI

(Applicant)

(Identification Number)

000183417

(Address or Residence)

7-19 kitahama , 4-chome, Chuo-ku,
Osaka-shi, OSAKA

(Name or Title)

SUMITOMO SPECIAL METALS CO.,LTD.

(Proxy)

(Identification No.)

100073900

(Address or Residence)

3-3-12 Ginza Chuo-ku TOKYO

(Patent Attorney)

(Name or Title)

Yoshihisa OSHIDA

(FEE)

(Number of Note)

055918

(Amount)

21000

(List of Filing Documents)

(Title)

Specification

1

(Title)

Abstract

1

(Number of General Power of Attorney) 9710264

(Proof)

yes

11-255109

【Name of Document】 Specification

【Title of Invention】 POWDER FOR MOLDING R-Fe-B BONDED MAGNET, R-Fe-B BONDED MAGNET, AND METHODS FOR MANUFACTURE THEREOF

【What is claimed is】

【Claim 1】 Powder for molding an R-Fe-B bonded magnet containing 10 ppm or less of an R compound capable of becoming $R(OH)_3$ in reaction with water vapor and 1 ppm to 200 ppm of $R(OH)_3$ in the powder for molding R-Fe-B bonded magnets.

【Claim 2】 A method for manufacturing powder for molding an R-Fe-B bonded magnet comprising steps of:

treating raw material powder for R-Fe-B bonded magnets in a water vapor pressure atmosphere and obtaining powder containing 10 ppm or less of an R compound capable of becoming $R(OH)_3$ in reaction with water vapor, and 1 ppm to 200 ppm of $R(OH)_3$.

【Claim 3】 A method for manufacturing powder for molding R-Fe-B bonded magnet according to claim 2, characterized by a water vapor pressure of 15 mmHg to 350 mmHg, and a treatment temperature of $-10^{\circ}C$ to $200^{\circ}C$.

【Claim 4】 A method for manufacturing powder for molding R-Fe-B bonded magnet according to claim 2, characterized in that a magnet raw material powder obtained by the rapid quenching method or hydrogenation-treatment method (HDDR method) is used.

【Claim 5】 A R-Fe-B bonded magnet comprising:
a resin; and

powder for molding an R-Fe-B bonded magnet containing 10 ppm or less of an R compound capable of becoming $R(OH)_3$ in reaction with water vapor, and 1 ppm to 200 ppm of $R(OH)_3$.

【Claim 6】 A method for manufacturing a R-Fe-B bonded magnet comprising the steps of:

treating raw material powder for R-Fe-B bonded magnets in a water vapor pressure atmosphere and mixing resin into the powder for molding an R-Fe-B bonded magnet containing 10 ppm or less of an R compound capable of becoming $R(OH)_3$ in reacting with water vapor, and 1 ppm to 200 ppm of $R(OH)_3$.

【Claim 7】 A method for manufacturing a R-Fe-B bonded magnet according to Claim 6, characterized by a water vapor pressure of 15 mmHg to 350 mmHg, and a treatment temperature of -10°C to 200°C.

【Claim 8】 A method for manufacturing a R-Fe-B bonded magnet according to claim 6, characterized in that a magnet raw material powder obtained by the rapid quenching method or hydrogenation-treatment method (HDDR method) is used.

【0001】

【Field of the Invention】

This invention relates to powder for molding R-Fe-B bonded magnets, a R-Fe-B bonded magnet, and to methods for manufacturing thereof, wherein are prevented the occurrence of flaws such as cracking, chipping, and swelling associated with the generation of white powder generated during the use of an R-Fe-B bonded magnet, by causing an R compound such as an R oxide, R nitride, R carbide, or R hydride that becomes $R(OH)_3$ when it reacts with steam to be contained at 10 ppm or less and $R(OH)_3$ to be contained at from 1 ppm to 200 ppm in the powder for molding the magnet in a process wherein treatment is performed in a water vapor pressure atmosphere.

【0002】

【Description of the Prior Art】

By employing Fe and/or R (rare earth element Nd, Pr, or the like) that is an inexpensive abundant resource as the main components, R-Fe-B permanent magnets exhibit higher performance and can be fabricated at lower cost than conventional high-performance Sm-Co magnets. For that reason, these are being used today in the manufacture of sintered magnets and bonded magnets of various configuration and used in a wide range of applications.

【0003】

In general, an R-Fe-B bonded magnet is fabricated by molding, performing a setting treatment, after mixing a resin bonding agent into the powder for molding that bonded magnet. The powder for molding such an R-Fe-B bonded magnet is manufactured by an ingot pulverizing method, Ca reduction diffusion method, low-cost rapid quenching method, or, alternatively, by a hydrogenating treatment (HDDR method) wherewith a recrystallized fine structure is obtained and magnetic anisotropy can be effected.

[0004]

[Problems to be solved by the Invention]

It is known that the R-Fe-B bonded magnet described above is susceptible to a phenomenon whereby, during prolonged use in the atmospheric air, white powder is generated on the surface of and in the interior of the magnet, and that there are cases where, due to the volumetric expansion of that white powder, such defects as magnet cracking, chipping, or swelling occur.

[0005]

This white powder generation phenomenon produces fatal defects in applications in motors and the like where exacting dimensional precision is demanded, which constitute important applications of bonded magnets, and in applications where cleanness is demanded, as in hard disk drives and the like.

[0006]

An object of the present invention is to provide powder for molding an R-Fe-B bonded magnet, and an R-Fe-B bonded magnet, together with manufacturing methods thereof, wherewith, in the R-Fe-B bonded magnet, the white powder generation described above is prevented, and the occurrence of flaws such as cracking, chipping, and swelling associated therewith is prevented.

[0007]

[Means to solve the problems]

As a result of various studies on the causes of the volumetric expansion phenomenon associated with the generation of white powder generated in bonded magnets, the attention of the inventors was drawn to the fact that, by the admixture of slag into the raw material alloy during the melting-manufacture or heat treatment of raw material powder for bonded magnets, and surface reactants and the like, 1 to 200 ppm or so of R oxide, carbide, nitride, and hydride (R compounds) are produced, and to the fact that those various R compounds react with water vapor in the air and thus change to an R hydroxide.

[0008]

In raw material powder for R-Fe-B bonded magnets, rapidly quenched powder produced by the rapid quenching method is obtained by rendering an alloy melt amorphous by rapid quenching by a quenching roller, and then performing a crystallizing heat treatment.

Also, as for the hydrogenation treated powder, raw material powder obtained by an ingot pulverizing method or Ca reduction diffusion method or the like is subjected to a hydrogen occlusion treatment and dehydration treatment, and a fine recrystallized structure having magnetic anisotropy can be obtained.

[0009]

When the rapidly quenched powders described above or a hydrogenation processed powder (HDDR), in particular, is used in raw material for R-Fe-B bonded magnets, these raw material powders are such that, due to the heat treatment during the manufacturing process described earlier, even if the contained R oxide or carbide or the like should become an R hydroxide that is stable in air, the R hydroxide will again change to an R oxide that is unstable in air in that heat treatment.

[0010]

The inventors learned that, in a bonded magnet manufactured using the rapidly quenched powder or hydrogenation treated powder noted earlier, during long-term use, the R oxide and carbide and the like contained in the bonded magnet become causes of cracking, chipping, and swelling and the like in the bonded magnet by reacting with water vapor in the air and changing to an R hydroxide, whereupon white powder generation on the surface or in the interior of the bonded magnet occurs, and that white powder exhibits volumetric expansion.

[0011]

Thereupon the inventors noted that, of the R compounds, the R hydroxide is the most stable in air at room temperature, and learned that, by causing the R compounds such as R oxide, carbide, nitride, and hydride present in the powder for molding bonded magnets to change to an R hydroxide beforehand, immediately prior to molding, and stabilizing them, and making the residual content of the R compounds 10 ppm or less, the volumetric expansion associated with the generation of white powder, which becomes a cause of cracking, chipping, and swelling and the like in R-Fe-B bonded magnets during use, can be prevented. They also learned that this prevention method can prevent the volumetric expansion associated with the generation of white powder even without effecting a coating, whereupon they perfected the present invention.

[0012]

In other words, this invention is characterized in that the powder is obtained, containing R compound such as R oxide, carbide, nitride, and hydride present in raw material powder, said compound being caused to change into R hydroxide stably existing in air at room temperature in a process wherein the raw material powder for R-Fe-B bonded magnets is treated in the water pressure atmosphere. For example, in a process wherein a treatment is performed at 15mmHg-350mmHg of water vapor pressure and -10°C - 200°C of treatment temperature, it is possible to obtain the powder containing 1ppm-200ppm of $\text{R}(\text{OH})^3$ and 10ppm or less of R compound such as R oxide, R nitride, R carbide, and R hydride capable of becoming $\text{R}(\text{OH})^3$ in reacting with water vapor, to yield a R-Fe-B bonded magnet with reduced variation per hour, wherein powder for molding R-Fe-B bonded magnet containing the prescribed amount of R compound and $\text{R}(\text{OH})^3$ is used for mixing, kneading, molding and setting the resin.

[0013]

[Embodiments]

The present invention is targeted at raw materials for R-Fe-B bonded magnets made by any manufacturing method, but is particularly targeted at magnet raw material powders obtained by the crystallizing, heat treatment of raw material powder in an amorphous state obtained by the rapid quenching method, or magnet raw material powder obtained by H_2 occlusion treatment, and de- H_2 treatment hydrogenation treatment for rendering to a fine recrystallized structure powder obtained by an ingot pulverization method, and so on wherewith white powder generation readily occurs.

[0014]

Describing such in greater detail, the powders that can be adopted for the raw material powder used for the R-Fe-B bonded magnets include those obtained by a melting-pulverizing method wherewith the prescribed R-Fe-B alloy is melted, cast, and then pulverized, by a direct reduction diffusion method wherewith powder is obtained directly by Ca reduction, by a quenched alloy method wherewith the prescribed R-Fe-B alloy is made into ribbon foil by a melting jet-caster and that is pulverized and annealed, by a gas atomizing method wherewith the prescribed R-Fe-B alloy is melted, made into powder by gas atomization,

and heat-treated, and by a mechanical alloy method wherewith a prescribed raw material metal is made into powder, then made into fine powder by mechanical alloying and heat-treated.

[0015]

Furthermore, in raw material powder for R-Fe-B bonded magnets, there is rapidly quenched powder obtained by quenching a prescribed alloy melt with a quenching roller, making it amorphous, and then subjecting it to a crystallizing heat treatment, and hydrogenation treated powder obtained by taking coarsely pulverized powder obtained by coarsely pulverizing an alloy ingot of a prescribed composition, heating and holding that at a temperature of 500°C to 900°C for 30 minutes to 8 hours, for example, either in 0.1 · 10 atm (room temperature equivalent) of H₂ gas or in an inactive or inert gas (excluding N₂ gas) having an H₂ partial pressure equivalent thereto, and then subjecting that to a de-H₂ treatment by holding it at 500°C to 900°C for 30 minutes to 8 hours under a 1×10^{-2} Torr H₂ partial pressure to yield such hydrogenation treated powder comprising a fine recrystallized aggregate structure having an average crystal particle size of 0.05 µm to 0.5 µm.

[0016]

In the present invention, in the heat treatment in the water vapor pressure atmosphere, the water vapor pressure should preferably be 15 mmHg to 350 mmHg. At a water vapor pressure of less than 15 mmHg, the reaction to R(OH)₃ is insufficient, and requires a long time, leading to high manufacturing costs, wherefore that is undesirable. When 350 mmHg is exceeded, on the other hand, the magnetic properties of the magnetic raw material powder decline greatly, wherefore that is not desirable. An even more preferable water vapor pressure range is 50 mmHg to 200 mmHg.

[0017]

In the present invention, the treatment temperature should preferably be within a range of -10°C to 200°C. At less than -10°C, a long time is required for the reaction, leading to high manufacturing costs, whereas when 200°C is exceeded, the magnetic properties of the magnetic raw material powder decline greatly, wherefore that is not desirable. A more preferable heat treatment temperature range is 0°C to 100°C, and even more preferable is a temperature range of 30°C to

80°C.

【0018】

In the present invention, the heat treatment time should preferably be from 3 hours to 260 hours, with heating for 25 to 40 hours being preferable when the heating temperature is 40°C, and heating for 5 to 10 hours being preferable when the heating temperature is 80°C, for example.

【0019】

In the present invention, air, Ar, or N₂ or the like can be selected for the atmosphere wherein the heat treatment is done. For the pressure during heating, moreover, atmospheric pressure is desirable because the equipment then can be made low-cost, but the heat treatment may also be done under increased or reduced pressure. The conversion to R(OH)₃ is done by water vapor, moreover, but there is no particular limitation on the type of gas so long as an equivalent reaction occurs therewith.

【0020】

In the magnet molding powder of the present invention, if the R compound that reacts with water vapor to become R(OH)₃ is contained in excess of 10 ppm, it will react with the water vapor to produce a white powder, wherefore that is not desirable, whereupon the R compound content is made 10 ppm or less.

【0021】

The magnet molding powder according to the present invention is characterized by containing R(OH)₃, but that content should be from 1 ppm to 200 ppm. It is, practically speaking, impossible to obtain magnet raw material wherein that amount is less than 1ppm, whereas, when 200 ppm is exceeded, the volume effective as a magnet decreases too much, so that the magnetic properties decline, and, for that reason, that is not desirable.

【0022】

In the present invention, the R-Fe-B bonded magnet in view may be either an isotropic or anisotropic bonded magnet. In the case of compression molding, for example, such a magnet is obtained by adding and kneading a thermosetting resin, coupling agent, and lubricants and the like into magnetic powder of the prescribed composition and properties, then performing compression molding and heating to set the

resin. In the case of injection molding, extrusion molding, and rolling molding, such a magnet is obtained by adding and kneading a thermoplastic resin, coupling agent, and lubricants and the like into the magnetic powder, and then molding it by one of those molding methods, namely injection, extrusion, or rolling.

[0023]

In the present invention, for the binder resin, 6Pa, 12Pa, PPS, PBT, or EVA or the like can be used in injection molding, PVC, NBR, CPE, NR, or Hypalon or the like in extrusion molding, calender rolling, and rolling molding, and epoxy resins, DAP, or phenol resins or the like in compression molding, and, as necessary, a commonly known metal binder can be used. As an auxiliary material, moreover, a lubricant or resin and inorganic filler bonding agent, or silane or titanium-based coupling agent or the like can be used.

[0024]

In the present invention, although there is no particular limitation on the composition of the R-Fe-B magnet raw material powder, the compositions noted below are preferable in terms of magnet composition. The rare earth element R accounts for 10 at.% to 30 at.%, but at least one type from among Nd, Pr, Dy, Ho, and Tb, or, in addition thereto, at least one type from among La, Ce, Sm, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, Lu, and Y should be contained. Also, while ordinarily one type of R will be sufficient, in practice a mixture of two or more types (such as misch metal or didymium) can be used for reason of ready availability or the like. Furthermore, this R need not be a pure rare earth element, and there is no problem with it containing such impurities as are unavoidable in manufacture, within such range as can be industrially procured.

[0025]

R is a mandatory element in the magnetic powder of such type as described in the foregoing. If the R content is less than 10 at.%, much α -iron will be precipitated, and high magnetic properties, especially high coercive force, will not be obtained, whereas, when it exceeds 30 at.%, an R-rich nonmagnetic phase increases, the residual flux density (Br) declines, and a permanent magnet of outstanding properties is not obtained. Accordingly, an R content range of 10 at.% to 30 at.% is desirable.

[0026]

B is a mandatory element in the magnetic powder of such type as described in the foregoing. If the B content is less than 2 at.%, a different structure, other than an $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tetragonal structure, will become the main phase and high coercive force (iH_c) will not be obtained, whereas when 28 at.% is exceeded, a B-rich nonmagnetic phase increases, the residual flux density (B_r) declines, and a permanent magnet of outstanding properties is therefor not obtained. Accordingly, a B content range of 2 at.% to 28 at.% is desirable.

[0027]

Fe is a mandatory element in the magnetic powder of such type as described in the foregoing. If the Fe content is less than 65 at.%, the residual flux density (B_r) will decline, whereas when 80 at.% is exceeded, high coercive force is not obtained, wherefore it is preferable that 65 at.% to 80 at.% of Fe be contained.

[0028]

Furthermore, by substituting Co for some of the Fe, the temperature properties can be improved without impairing the magnetic properties of the magnets obtained. However, when the Co substitution quantity exceeds 50% of the Fe content, the magnetic properties deteriorate, conversely, wherefore that is not desirable. When the Co substitution quantity is 5 at.% to 30 at.% of Fe, B_r will increase more than when no substitution is made, wherefore that is desirable in order to obtain high flux density.

[0029]

Beside R, B, and Fe, moreover, the presence of impurities that are unavoidable in industrial manufacture is allowed. For example, by substituting for a part of the B at least one type from among C (at 4.0 wt.% or less), P (at 2.0 wt.% or less), and S (at 2.0 wt.%), for a total quantity that is 2.0 wt.% or less, it is possible to improve the manufacturability of the permanent magnets and lower the cost thereof.

[0030]

It is also possible to add at least one type from among Al, Ti, V, Cr, Mn, Bi, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Ge, Ga, Sn, Zr, Ni, Si, Zn, Hf, and Cu to the magnet powder because of the effectiveness thereof in improving coercive force and the squareness of the demagnetization curve, or in

improving manufacturability and lowering the cost. The upper limit of the amount added, moreover, should be within a range wherein those conditions necessary for realizing the required values for the (BH)_{max} and (Br) of the bonded magnet are satisfied.

【0031】

【Examples】

Example 1

Coarsely pulverized powder was used, obtained by ingot pulverization, having an average particle size of 150 μm, and a composition consisting of 12.5 at.% R, 6.5 at.% B, 10 at.% Co, 0.2 at.% Ga, 0.1 at.% Zr and the remainder Fe. The coarsely pulverized powder was subjected to an H₂ occlusion treatment, holding it for 2 hours at 810 °C in 1 atm (room temperature equivalent) of H₂ gas, then subjected to a de-H₂ treatment, holding it for 1 hour at 820 °C in flow of Ar gas at a reduced pressure of 40 Torr to yield a hydrogenation-treated powder having a fine recrystallized aggregate structure with an average crystal particle size of 0.4 μm. The R₂O₃ content in the hydrogenation-processed powder so obtained was 150 ppm and the R(OH)₃ content therein was 0.6 ppm.

【0032】

Taking this hydrogenation-treated powder as magnet raw material powder, it was subjected to a heat treatment, holding it for 20 hours at a temperature of 60 °C in an atmosphere having a water vapor pressure of 150 mmHg to yield a molding powder. The R₂O₃ content in the molding powder so obtained was 5 ppm and the R(OH)₃ content therein was 120 ppm.

【0033】

Into the molding powder so obtained were mixed 3.5 wt.% of an epoxy resin, and that was then molded, under a molding pressure of 6 T/cm², to dimensions of 10 mm × 10 mm × 10 mm, after which heating was performed for 60 minutes at a hardening temperature of 150 °C, whereupon 50 bonded magnets were fabricated. The bonded magnet so obtained were allowed to stand for 2 months, and then the magnetic properties, external conditions and defects ratio thereof were measured, and the results are given in Table 1.

【0034】

Comparative Example 1

Using hydrogenation-treated powder obtained by the same processes as in Example, bonded magnets were fabricated under the same conditions as in Example, immediately, without performing a heat treatment in a water vapor atmosphere. The R compounds contained in the bonded magnets so obtained were measured, resulting in an R_2O_3 quantity of 145 ppm and an $R(OH)_3$ quantity of 0.6 ppm. The bonded magnet so obtained were allowed to stand for 2 months, and then the magnetic properties, external conditions and defects ratio thereof were measured, and the results are given in Table 1.

【0035】

【Table 1】

	Magnetic Properties			External Conditions (Number of Occurrences)			Defect Ratio(%)
	Br	iHc	(BH)max	Crack	Chip	Swelling	
	(kG)	(kOe)	(MGOe)	flaws	flaws		
Example 1	8.3	12.5	16.4	0	0	0	0
Comparative Example 1	8.3	12.4	16.3	8	9	32	98

【0036】

【Effect of the Invention】

Conventionally, in R-Fe-B bonded magnets manufactured using rapidly quenched powder or hydrogenation-treated powder as the raw material powder, during long-term use, the R oxides and the like contained in the bonded magnets reacted with the water vapor in the atmosphere and changed to R hydroxides, white powder was generated on the surface or in the interior of the magnets, and, due to the volumetric expansion thereof, such defects as cracking, chipping, and swelling occurred in the bonded magnets.

Based on the present invention, all of the R compound in the bonded magnets that constitute a cause of the white powder generation is changed to R hydroxide and stabilized, wherefore there is no generation of white powder during magnet use, and there are no defects such as cracking, chipping, or swelling in the bonded magnets, and it becomes possible to maintain stable external appearance and magnetic properties over long periods.

【Name of Document】 Summary

【Summary】

【Objects】 Object of this invention is to provide a R-Fe-B bonded magnet with reduced occurrence of flaws such as cracking, chipping, and swelling, preventing the occurrence of white powder generated during the long use of an R-Fe-B bonded magnet.

【Means for Solving】 Raw material powder such as rapidly quenched powder and hydrogenation processed powder (HDDR) or the like is heat-treated in a water vapor pressure atmosphere, causing R compound such as R oxide, R carbide, R nitride or R hydride contained in the raw material powder to change to R hydride ($R(OH)_3$) stable in the atmosphere in reaction with water vapor, preventing the generation of the white powder in the surface or inside of bonded magnets, consequently, cracking, chipping and swelling in the bonded magnets caused by volumetric expansion of the white powder are not produced.

【Selection of Figure】 null

整理番号=30P99045

特許

提出日 平成11年 9月 9日
頁: 1/ 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 30P99045

【提出日】 平成11年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H01F 1/147

H01F 1/28

C22C 38/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 池上 尚

【特許出願人】

【識別番号】 000183417

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073900

【住所又は居所】 東京都中央区銀座3丁目3番12号 銀座ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 押田 良久

【電話番号】 03-3561-0274

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055918

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710264

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 R-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末及びR-Fe-B系ボンド磁石とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末中に水蒸気と反応して $R(OH)_3$ となるR化合物を10ppm以下、 $R(OH)_3$ を1ppm～200ppm含有するR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末。

【請求項2】 R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末を水蒸気圧雰囲気中にて処理して、水蒸気と反応して $R(OH)_3$ となるR化合物を10ppm以下、 $R(OH)_3$ を1ppm～200ppm含有する粉末を得るR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末の製造方法。

【請求項3】 水蒸気圧が15mmHg～350mmHg、処理温度が -10°C ～ 200°C である請求項2に記載のR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末の製造方法。

【請求項4】 超急冷法または水素化処理法(HDDR法)にて得られた磁石用原料粉末を用いる請求項2に記載のR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末の製造方法。

【請求項5】 水蒸気と反応して $R(OH)_3$ となるR化合物を10ppm以下、 $R(OH)_3$ を1ppm～200ppm含有するR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末と樹脂からなるR-Fe-B系ボンド磁石。

【請求項6】 R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末を水蒸気圧雰囲気中にて処理する工程、水蒸気と反応して $R(OH)_3$ となるR化合物を10ppm以下と $R(OH)_3$ を1ppm～200ppm含有の成形用原料粉末に樹脂を配合混合する工程を含むR-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。

【請求項7】 水蒸気圧が15mmHg～350mmHg、処理温度が -10°C ～ 200°C である請求項6に記載のR-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。

【請求項8】 超急冷法または水素化処理法(HDDR法)にて得られた磁石用原料粉末を用いる請求項6に記載のR-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、水蒸気圧雰囲気中にて処理する工程で磁石成形用粉末にR酸化物

、R窒化物、R炭化物、R水素化物など水蒸気と反応して $R(OH)_3$ となるR化合物を10ppm以下、 $R(OH)_3$ を1ppm～200ppm含有させることによって、R-Fe-B系ボンド磁石が使用中に発生する白粉発生に伴う割れ、欠け、膨れ等の不良発生を防止した、R-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末及びR-Fe-B系ボンド磁石とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

資源的に豊富で安価なR(希土類元素Nd, Pr等)やFeを主成分として用いることにより、R-Fe-B系永久磁石は、従来の高性能のSm-Co系磁石に比べて、高性能で且つ安価に製造できるもので、今日、焼結磁石やボンド磁石として種々の形態のものが製造され、広い範囲の用途で使用されている。

【0003】

一般に、R-Fe-B系ボンド磁石は、同系ボンド磁石成形用粉末に結合剤の樹脂を配合混合後、成形、硬化処理して製造される。このR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末は、鑄塊粉碎法、Ca還元拡散法、安価な超急冷法、あるいは再結晶微細組織が得られ、磁氣的に異方性化できる水素化処理法(HDDR法)により製造されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

前記R-Fe-B系ボンド磁石は、大気中での長期間使用中に前記磁石表面及び内部で白粉発生現象が生じ、白粉の体積膨張により、磁石の割れ、欠け、膨れ等の不良品が発生する場合があることが知られている。

【0005】

この白粉発生現象は、ボンド磁石の主要用途であるモーターなど厳密な寸法精度が要求される用途や、ハードディスクドライブ等の清浄性を要求される用途において、致命的欠陥を与えることになる。

【0006】

この発明は、R-Fe-B系ボンド磁石において、前記の白粉発生を防止して、これに伴う割れ、欠け、膨れ等の不良発生を防止した、R-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末及びR-Fe-B系ボンド磁石とその製造方法の提供を目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、ボンド磁石に発生する白粉発生に伴う体積膨張現象の原因について種々検討した結果、ボンド磁石用原料粉末は溶製あるいは熱処理中に原料合金内にスラグの混入、あるいは表面反応物などにより、1～200ppm程度のR酸化物、炭化物、窒化物、水素化物等(R化合物)を生じ、前記の種々R化合物は大気中の水蒸気と反応することにより、R水酸化物に変化することに着目した。

【0008】

R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末において、超急冷法による超急冷粉は、合金溶湯を急冷ロールにより超急冷にてアモルファス化した後、結晶化熱処理して得られるものである。また、水素化处理粉は、鑄塊粉碎法又はCa還元拡散法などにより得られた原料粉末を水素吸蔵処理、脱水素処理を行って、磁氣的に異方性を有する再結晶微細組織を得ている。

【0009】

R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末に、特に、上記の超急冷粉あるいは水素化处理粉(HDDR粉末)を用いる場合、これら原料粉末は前述の製造工程中の熱処理により、含有のR酸化物、炭化物等がたとえ大気中で安定なR水酸化物となっても、R水酸化物は前記熱処理で再び大気中で不安定なR酸化物に変化してしまう。

【0010】

発明者らは、前記超急冷粉又は水素化处理粉を用いて製造されたボンド磁石は、長期間使用中、ボンド磁石に含有のR酸化物、炭化物等は大気中の水蒸気と反応してR水酸化物に変化し、ボンド磁石表面あるいは内部に白粉発生が起こり、その体積膨張によりボンド磁石の割れ、欠け、膨れ等の原因になることを知見した。

【0011】

そこで発明者らは、R化合物のうち、常温大気中ではR水素化物が一番安定であることに着目し、ボンド磁石成形用粉末中に存在するR酸化物、炭化物、窒化物、水素化物等のR化合物を成型直前に予めR水素化物に変化させて安定させ、前記R化合物の残量を10ppm以下とすることにより、使用中のR-Fe-B系ボンド磁石の割

れ、欠け、膨れ等の原因となる、白粉発生に伴う体積膨張を防止できることを知見し、この発明を完成した。

【0012】

すなわち、この発明は、R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末を水蒸気圧雰囲気中にて処理して、前記原料粉末中に含有のR酸化物、炭化物、窒化物、水素化物等のR化合物を大気中で安定なR水素化物($R(OH)_3$)に変化させ、これを含有する粉末を得ることを特徴とする。例えば、水蒸気圧が15mmHg～350mmHg、処理温度が -10°C ～ 200°C の処理によって、R酸化物、R窒化物、R炭化物、R水素化物など水蒸気と反応して $R(OH)_3$ となるR化合物を10ppm以下及び $R(OH)_3$ を1ppm～200ppm含有の粉末を得ることができ、この特定量のR化合物及び $R(OH)_3$ を含有するR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末を用いて樹脂を混合、混練成形、固化して経時変化の少ないR-Fe-B系ボンド磁石を得ることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

この発明は、いずれの製法によるR-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末をも対象とし、特に白粉発生が起りやすい、超急冷法により得られたアモルファス状態の原料粉末を結晶化熱処理して得られた磁石用原料粉末、あるいは鑄塊粉碎法等により得られた粉末を再結晶微細組織にするための H_2 吸蔵処理、脱 H_2 処理の水素化処理により得られた磁石用原料粉末を対象とする。

【0014】

詳述すると、R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末には、所要のR-Fe-B系合金を溶解し鑄造後に粉碎する溶解粉碎法、Ca還元にて直接粉末を得る直接還元拡散法、所要のR-Fe-B系合金を溶解ジェットキャスターでリボン箔を得てこれを粉碎、焼鈍する急冷合金法、所要のR-Fe-B系合金を溶解し、これをガスアトマイズで粉末化して熱処理するガスアトマイズ法、所要原料金属を粉末化したのち、メカニカルアロイングにて微粉末化して熱処理するメカニカルアロイ法による粉末が採用できる。

【0015】

さらに、R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末には、所要の合金溶湯を急冷ロールに

て超急冷してアモルファス化した後、結晶化熱処理して得られる超急冷粉、及び所要組成の合金鑄塊を粗粉碎して得られた粗粉碎粉を0.1~10atm(常温換算)の H_2 ガス又はそれに等しい H_2 分圧を有する不活性ガス(N_2 ガスを除く)中で、例えば、500℃~900℃に30分~8時間加熱保持後、更に H_2 分圧 1×10^{-2} Torr以下にて500℃~900℃に30分~8時間保持の脱 H_2 処理を行って平均結晶粒径が $0.05 \mu m \sim 0.5 \mu m$ の再結晶微細集合組織からなる水素化処理粉がある。

【0016】

この発明において、水蒸気圧雰囲気中での加熱処理は、好ましくは水蒸気圧が15mmHg~350mmHgである。水蒸気圧が15mmHg未満では $R(OH)_3$ への反応が不十分となり、又時間が長時間となり、製造コスト高になり好ましくない。又、350mmHgを超えると磁石原料粉末の磁気特性が大きく低下するため好ましくない。さらに好ましい水蒸気圧は、50mmHg~200mmHgである。

【0017】

この発明において、処理温度は、-10℃~200℃の範囲が好ましい、-10℃未満では反応に長時間を要して、製造コスト高になり、又、200℃を超えると磁石原料粉末の磁気特性が大きく低下するため好ましくない。好ましい加熱処理温度は、0℃~100℃であり、より好ましくは30℃~80℃の温度である。

【0018】

この発明において、加熱処理時間は、3時間から260時間が好ましく、例えば加熱温度が40℃の場合は25~40時間の加熱、また80℃の加熱温度の場合は5~10時間の加熱が好ましい。

【0019】

この発明において、加熱処理する雰囲気は水蒸気を含んだ大気、Ar、 N_2 等が選択できる。又、加熱時の圧力は大気圧が設備を安価にできるため好ましいが、加圧、減圧中で行ってもよい。また、水蒸気によって $R(OH)_3$ への反応させているが、同等の反応が起こる気体種であれば特に限定しない。

【0020】

この発明の磁石成形用粉末に、水蒸気と反応して $R(OH)_3$ となるR化合物が10ppmを超えて含有されると水蒸気と反応して白粉を発生するので好ましくなく、前記

R化合物量を10ppm以下とする。

【0021】

この発明による磁石成形用粉末は、 $R(OH)_3$ を含有することを特徴とするが、含有量は1ppm～200ppmが好ましく、1ppm未満の磁石原料粉末は實際上、得ることは不可能であり、200ppmを超えると磁石として有効な体積が減少しすぎるため磁気特性が低下する理由にて好ましくない。

【0022】

この発明において、R-Fe-B系ボンド磁石は、等方性、異方性ボンド磁石のいずれも対象とし、例えば圧縮成形の場合は、所要組成、性状の磁性粉末に熱硬化性樹脂、カップリング剤、潤滑剤や滑剤等を添加混練した後、圧縮成形し加熱して樹脂を硬化して得られ、射出成形、押し出し成形、圧延成形の場合は、磁性粉末に熱可塑性樹脂、カップリング剤、潤滑剤や滑剤等を添加混練したのち、射出成形、押し出し成形、圧延成形のいずれかの方法にて成形して得られる。

【0023】

またこの発明において、バインダー樹脂には、射出成形では、6Pa、12Pa、PPS、PBT、EVA等、又押出成形、カレンダーロール、圧延成形ではPVC、NBR、CPE、NR、ハイパロン等、又圧縮成形には、エポキシ樹脂、DAP、フェノール樹脂等が利用でき、必要に応じて、公知の金属バインダーを用いることができる。さらに、助材には成形を容易にする滑剤や樹脂と無機フィラーの結合剤、シラン系、チタン系等のカップリング剤などを用いることができる。

【0024】

この発明において、R-Fe-B系磁石原料粉末の組成は特に限定しないが、以下の組成が磁石組成の点で好ましい。希土類元素Rは、組成の10原子%～30原子%を占めるが、Nd, Pr, Dy, Ho, Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La, Ce, Sm, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, Lu, Yのうち少なくとも1種を含むものが好ましい。また、通常Rのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタル、シジム等)を入手上の便宜等の理由により用いることができる。なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。

【0025】

Rは、上記系磁石粉末における必須元素であって、10原子%未満では α -鉄が多く析出し、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を超えるとRリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下してすぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、Rは、10原子%~30原子%の範囲が望ましい。

【0026】

Bは、上記系磁石粉末における必須元素であって、2原子%未満ではNd₂Fe₁₄B正方晶以外の異構造が主相となり、高い保磁力(iHc)は得られず、28原子%を超えるとBリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは2原子%~28原子%の範囲が望ましい。

【0027】

Feは、上記系磁石粉末において必須元素であり、65原子%未満では残留磁束密度(Br)が低下し、80原子%を超えると高い保磁力が得られないので、Feは65原子%~80原子%の含有が望ましい。

【0028】

また、Feの一部をCoで置換することは、得られる磁石の磁気特性を損なうことなく、温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの50%を超えると、逆に磁気特性が劣化するため、好ましくない。Coの置換量がFeの5原子%~30原子%の場合は、(Br)は置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るために好ましい。

【0029】

また、R, B, Feのほか、工業的生産上不可避免の不純物の存在を許容でき、例えば、Bの一部を4.0wt%以下のC、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のSのうち少なくとも1種、合計量で2.0wt%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

【0030】

さらに、Al, Ti, V, Cr, Mn, Bi, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Ge, Ga, Sn, Zr, Ni, Si, Zn, Hf, Cuのうち少なくとも1種は、磁石粉末に対してその保磁力、減磁曲線の角型性を改善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加することができる。なお、

添加量の上限は、ボンド磁石の(BH) maxや(Br) 値を所要値とするに必要な該条件を満たす範囲が望ましい。

【0031】

【実施例】

実施例1

鑄塊粉碎法により得られた、R12.5at%-B6.5at%-Co10at%-Ga0.2at%-Zr0.1at%-残部Feからなる組成の平均粒径 $150\mu\text{m}$ の粗粉碎粉を用いた。粗粉碎粉を1atm(常温換算)の H_2 ガス中で 810°C に2時間保持の H_2 吸蔵処理後、さらに40TorrAr減圧気流にて 820°C に1時間保持の脱 H_2 処理を行って、平均結晶粒径が $0.4\mu\text{m}$ の再結晶微細集合組織からなる水素化処理粉を得た。得られた水素化処理粉中に含まれる R_2O_3 量は150ppm、 $\text{R}(\text{OH})_3$ 量は0.6ppmであった。

【0032】

上記の水素化処理粉を磁石用原料粉末として、水蒸気圧150mmHgの雰囲気中で温度 60°C 、20時間保持の加熱処理を行って成形用粉末を得た。得られた成形用粉末中に含まれる R_2O_3 量は5ppm、 $\text{R}(\text{OH})_3$ 量は120ppmであった。

【0033】

得られた成形用粉末に3.5wt%のエポキシ樹脂を混合配合後、成形圧 $6\text{T}/\text{cm}^2$ にて、寸法 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 10\text{mm}$ に成形後、硬化温度 150°C に60分加熱してボンド磁石50個を作製した。さらに、得られたボンド磁石を2ヶ月放置した後にその磁気特性、外観、不良率を測定した結果を表1に表す。

【0034】

比較例1

実施例と同一工程で得られた水素化処理粉を用いて、水蒸気圧雰囲気中にて加熱処理することなく、直接実施例と同一条件にてボンド磁石を作成した。得られたボンド磁石中に含まれるR化合物を測定した結果、 R_2O_3 量は145ppm、 $\text{R}(\text{OH})_3$ 量は0.6ppmであった。さらに、得られたボンド磁石を2ヶ月放置した後にその磁気特性、外観、不良率を測定した結果を表1に表す。

【0035】

【表1】

	磁気特性			外観(発生個数)			不良率 (%)
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	割れ疵	欠け疵	膨れ	
実施例1	8.3	12.5	16.4	0	0	0	0
比較例1	8.3	12.4	16.3	8	9	32	98

【0036】

【発明の効果】

従来、超急冷粉又は水素化处理粉を原料粉末として製造されたR-Fe-B系ボンド磁石は、長期間の使用で、ボンド磁石に含有のR酸化物などは大気中の水蒸気と反応してR水酸化物に変化してボンド磁石表面あるいは内部に白粉発生が起こり、その体積膨張によりボンド磁石に割れ、欠け、膨れ等の欠陥を発生した。

この発明によると、上記の白粉発生源となるボンド磁石中のR化合物の全てをR水素化物に変化させて安定化するため、磁石の使用で白粉の発生がなく、ボンド磁石に割れ、欠け、膨れ等の欠陥がなく、長期に渡って安定した外観、磁石特性を維持することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 R-Fe-B系ボンド磁石において、長期の使用中に発生する白粉を防止して割れ、欠け、膨れ等の不良発生を低減したR-Fe-B系ボンド磁石の提供。

【解決手段】 超急冷粉あるいは水素化处理粉(HDDR粉末)などの原料粉末を、水蒸気圧雰囲気中にて加熱処理して、原料粉末に含有のR酸化物、R炭化物、R窒化物、R水素化物など水蒸気と反応して $R(OH)_3$ となるR化合物を大気中で安定なR水素化物($R(OH)_3$)に変化させておくことにより、ボンド磁石表面あるいは内部に白粉を生じることがなくなり、必然的に白粉の体積膨張によりボンド磁石に割れ、欠け、膨れ等を生じることがない。

【選択図】 なし